

参照電極 補遺 1 液間電位と塩橋とサンプルホルダー

参照電極を使用すると、その内部液と被検液の間に必ず液々界面ができる。異なる液相間をイオンでもって電気的導通を得るのに塩橋と呼ばれるものを使うと、更に余分の界面が増える。このような二つの液々界面には両液相の組成に応じて液間界面電位が発生する。液相に含まれる電解質の構成イオンの動き易さ(易動度)の違いに原因がある。発生する液間電位の大きさはヘンダーソンの式を用いると計算できる。カチオン、アニオンの易動度の差と濃度とイオン価数が入った込み入った式である。式上、効くのは濃度の大きい成分で、希薄な成分は無視できるので単純化して使うことができる。

液間電位をできるだけ小さくするための要諦は支持塩の構成をカチオンとアニオンのイオン易動度が近いものを選んで、できるだけ高濃度で使うということになる。例えば K^+ イオンと塩化物イオンの易動度は似通っているが、 Na^+ イオンの易動度は K^+ イオンの 7 割弱の易動度しかないので KCl の方が $NaCl$ より有利になるし、 HCl ではプロトンと塩化物イオンの易動度が著しく異なるので不利になるということが云える(プロトンの方が 5 倍くらい速い)。 HCl の溶液を使わざるをえない時は、接するもう一方の溶液の塩濃度(KCl など)をできるだけ濃くするということである。そのようなわけで $1MNaCl$ と $1MKCl$ の水溶液界面では 4.3 mV の界面電位だが、 $1MNaCl$ と $3MKCl$ の水溶液界面電位では 1.7 mV になるし、 $1MHCl$ と $1MKCl$ 水溶液では 27 mV で、 $1MHCl$ と $3MKCl$ 水溶液では 16 mV に減少する。参照電極と被検液の間に塩橋を使う場合は、新たに溶液界面を増やすことであるからこの辺のことを念頭に置いて、できるだけ大きな液間電位が生じないような塩橋の組成などに注意することである。 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- の組み合わせがよく使われる。 KCl の溶解度は低い(飽和で $4.8M$ 程度)のでその代替としてコスト的に不利であるが $CsCl$ や $RbCl$ が使われることがある。これは Rb 、 Cs 、 Cl の易動度がほぼ同じであるためである。 KCl を 1.000 とした時の相対的易動度を右表にあげる。

$H^+ = 4.76$	$OH^- = 2.69$
$Li^+ = 0.526$	$Cl^- = 1.0382$
$Na^+ = 0.682$	$Br^- = 1.063$
$K^+ = 1.000$	$I^- = 1.0456$
$Rb^+ = 1.059$	$ClO_4^- = 0.916$
$Cs^+ = 1.050$	$NO_3^- = 0.972$
$NH_4^+ = 1.001$	$F^- = 0.753$
$TEA^+ = 0.444$	$SO_4^{2-} = 0.544$
$TMA^+ = 0.611$	$H_2PO_4^- = 0.450$
$TBA^+ = 0.265$	$HCO_3^- = 0.605$
$Ba^{2+} = 0.434$	$picrate^- = 0.411$
$Ca^{2+} = 0.4048$	$acetate^- = 0.556$

参照電極の内部液に KCl ではなく $NaCl$ を使うことがあるが、これは過塩素酸アニオン (ClO_4^-) が被検液に含まれる場合に対応してのことである。過塩素酸カリウムと過塩素酸ナトリウムの水への溶解度は 100 倍以上異なり、後者の方が良く溶ける。過塩素酸カリウムの溶解度が低すぎるのである。そのため被検液に ClO_4^- が含まれると KCl 溶液が内部液だと、液絡部に塩が析出して大きなトラブルの元になる。液間電位の大小と実利との損得を踏っての選択ということである。

ビー・イー・エスでは塩橋を作成するのに便利な先端にポーラスなフリットを持つサンプルホルダーを取り扱っている(外径が 6 mm と 9 mm のものがある)。サンプルホルダー自身、内部液を自分で調製(溶媒、支持電解質、銀塩を選んで)することで銀イオン参照電極用として使用できる他、 9 mm 外径のものでは 6 mm 外径の参照電極用の塩橋のホルダーとなる。外径、内径それぞれ 9 mm 、 7 mm のサンプルホルダーでは微量の電気化学測定が可能である。外径 6 mm の作用電極と対極をサンプルホルダー中に収め、 $SVC-2$ ボルタンメトリーセルに参照電極と一緒に収める形の 2 室型セルを構成して $100\sim 200\ \mu\text{l}$ 程度の試料の測定ができる。

